



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer : 0 580 552 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : 93810499.9

(51) Int. Cl.⁵ : C07C 381/12, C07D 333/76,
C07D 327/08, C07D 339/08,
C08G 59/02, C08K 5/36

(22) Anmeldetag : 13.07.93

(30) Priorität : 21.07.92 CH 2291/92

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.01.94 Patentblatt 94/04

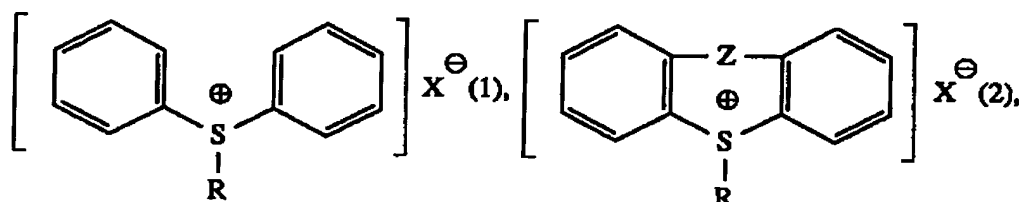
(84) Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(71) Anmelder : CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

(72) Erfinder : Müller, Beat, Dr.
Chemlin des Cossettes 5
CH-1723 Marly (CH)

(64) Ausgewählte neue Sulfoniumverbindungen, insbesondere geeignet als Initiatoren für die thermische Härtung kationisch polymerisierbaren Materials.

(67) Es werden Sulfoniumverbindungen der Formel 1 oder 2 beschrieben :



worin

R

einen einkernigen Cycloalkylrest mit 3 bis 8 Ringkohlenstoffatomen oder einen einkernigen Cycloalkylrest mit 3 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, an den mindestens ein weiterer Kohlenstoffatome enthaltender Ring anneliert ist,

X

ein nicht nukleophiles Anion und

Z

eine Einfachbindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, eine Gruppe der Formel $>\text{S}^{\oplus}-\text{R}$ X^{\ominus} , worin R und X ebenfalls die vorgenannte Bedeutung haben, $>\text{C}=\text{O}$ oder eine Methylenbrücke bedeuten, wobei die Verbindungen entweder unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweist, die aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Nitro, C_1-C_8 -Alkyl, Phenyl, Hydroxyl, C_1-C_8 -Alkoxy, Phenoxy, Benzoyloxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen ausgewählt sind.

Die Verbindungen sind besonders als thermischer Härter für kationisch polymerisierbares Material geeignet.

EP 0 580 552 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft ausgewählte neue Sulfoniumverbindungen, deren Verwendung, thermisch härtbare Zusammensetzungen enthaltend diese Verbindungen, ein Verfahren zur Härtung von kationisch polymerisierbarem Material und das hierbei erhältliche gehärtete Material.

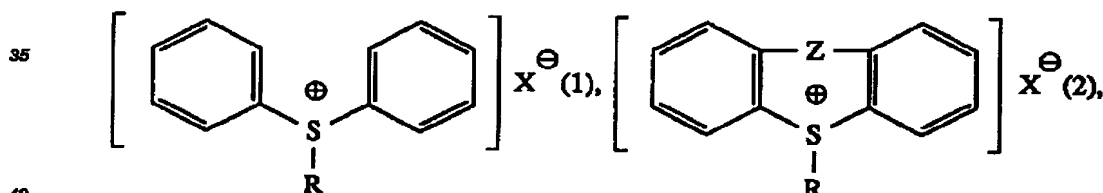
Sulfoniumsalze nichtnukleophiler Anionen als Initiatoren für die Härtung kationisch polymerisierbarer Materialien sind bereits vielfach beschrieben worden.

Im amerikanischen Patent US-A-4,058,401 werden für diesen Zweck beispielsweise Salze der allgemeinen Formel $[(R')_a(R'')_b(R''')_cX]_d^+ [MQ]_e^{(-)}$ beschrieben, worin R' einen einwertigen aromatischen Rest, R'' einen einwertigen organischen Rest, ausgewählt aus Alkyl-, Cycloalkyl- und substituierten Alkylresten, R''' einen mehrwertigen organischen Rest, der mit dem Atom X eine Ringstruktur ausbildet, die aus aliphatischen und aromatischen Resten ausgewählt ist, X ein Schwefel-, Selen- oder Telluratom, M ein Metall- oder Metalloidatom und Q ein Halogenatom bedeuten und a für eine ganze Zahl von 0 bis 3, b für eine ganze Zahl von 0 bis 2, und c für 0 oder 1 stehen, d gleich $(e-f)$ ist, e grösser als f und eine ganze Zahl bis zu 8 ist, f der Wertigkeit von M entspricht, die einen ganzzahligen Wert von 2 bis 7 annehmen kann, sowie die Summe $(a+b+c)$ gleich 3 oder der Wertigkeit von X ist. Salze der genannten Formel werden speziell zur strahlungsinduzierten Härtung des kationisch polymerisierbaren Materials vorgeschlagen. Eine thermische Härtung von kationisch polymerisierbarem Material mit derartigen Salzen als Initiator ist nach diesem U.S. Patent zwar ebenfalls möglich, hierfür werden jedoch Temperaturen zwischen 150 und 250 °C als erforderlich angegeben. Diese Temperaturen sind aber viel zu hoch, als dass die Verbindungen für die praktische Anwendung als thermischer Härter in Erwägung gezogen worden wären.

Araliphatische Sulfoniumsalze dagegen eignen sich besser für die thermische Härtung von kationisch polymerisierbarem Material. Sulfoniumhärter dieser Art, beispielsweise Di- und Tribenzylsulfoniumsalze, sind z. B. in der EP-A-0 379 484 (US-A-5,013,814) beschrieben. Thermisch härtbare Zusammensetzungen auf Basis araliphatischer Sulfoniumverbindungen zeigen gute Lagerstabilität und sind auch relativ reaktiv (Exothermiemaximum der Härtung etwa bei 110 bis 145 °C). In manchen Fällen wäre aber ein noch besseres Reaktivitäts-/Stabilitätsverhalten wünschenswert, d. h. grössere Reaktivität (niedrigeres Exothermiemaximum) bei gleicher oder noch besserer Lagerstabilität der Zusammensetzungen bei Raumtemperatur oder mässig hoher Temperatur.

Überraschend wurde nunmehr gefunden, dass eine neu ausgewählte Gruppe von Sulfoniumverbindungen bei Verwendung als thermischer Härter für kationisch polymerisierbares Material, dieses verbesserte Reaktivitäts-/Stabilitätsverhalten zeigt.

Die Erfindung betrifft daher Sulfoniumverbindungen der Formel 1 oder 2



worin

R einen einkernigen Cycloalkylrest mit 3 bis 8 Ringkohlenstoffatomen oder einen einkernigen Cycloalkylrest mit 3 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, an den mindestens ein weiterer Kohlenstoffatom enthalten-
der Ring anneliert ist,

X ein nicht nukleophiles Anion und

Z eine Einfachbindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, eine Gruppe der Formel $>S^+-RX^-$, worin R und X ebenfalls die oben genannte Bedeutung haben, $>C=O$ oder eine Methylenbrücke bedeuten,

wobei die genannten Sulfoniumverbindungen entweder unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Substituenten aufweisen, die aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Nitro, C1-C₈-Alkyl, Phenyl, Hydroxyl, C1-C₈-Alkoxy, Phenoxy, Benzoyloxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen ausgewählt sind.

Die erfindungsgemässen Sulfoniumverbindungen weisen eine relativ hohe Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung auf und zeigen daher im Gemisch mit kationisch polymerisierbarem organischen Material hohe Latenz und verbesserte Lagerfähigkeit bei Raumtemperatur und mässig erhöhten Temperaturen, z. B. 30 - 40 °C. Trotzdem können die Zusammensetzungen in der Praxis bereits bei Temperaturen von 80 bis 100 °C ausgehärtet werden. Dabei verläuft die Polymerisation nach Überschreiten einer bestimmten, von der individuellen Verbindung abhängigen Mindesttemperatur sehr schnell, da bei Erwärmung der Gemische der

Bereich zwischen der Temperatur, bei der erstmals merkliche Polymerisation feststellbar ist, und der Temperatur, bei der die Polymerisationsreaktion bereits ihr Maximum erreicht, sehr schmal ist und im allgemeinen nur 15 bis 30 °C beträgt. Ein weiterer Vorteil ist die geringe Tendenz der erfindungsgemässen Sulfoniumverbindungen, mit Polymerisationsinhibitoren unter Bildung inaktiver Produkte zu reagieren. Polymerisationsinhibitoren werden den hier betrachteten Zusammensetzungen vorteilhafterweise dann zugesetzt, wenn eine vorzeitige Härtung während der Herstellung, Lagerung oder Verarbeitung verhindert werden soll, die von unerwünschten Zersetzungsprodukten der Sulfoniumverbindungen hervorgerufen wird. Die Verwendung von Polymerisationsinhibitoren zu den genannten Zwecken, die auch Gegenstand des Schweizer Patentgesuchs 01029/91-0 beziehungsweise der entsprechenden europäischen Patentanmeldung 92810237.5 (EP-A-0 508 951) ist, wird weiter unten noch näher erläutert.

Von den Verbindungen der Formel 2 sind diejenigen bevorzugt, worin Z eine Einfachbindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Methylenbrücke bedeutet.

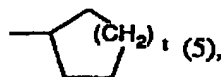
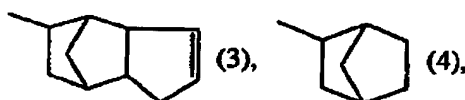
Als Cycloalkylreste R sind z. B. Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl gut geeignet. An den Cycloalkylringen können noch weitere Ringe anneliert sein. Beispiele hierfür sind Bicyclo[2.2.1]hept-2-ylreste oder Reste der Formel 3



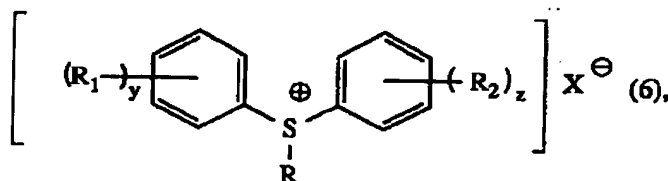
Als nicht-nukleophile Anionen sind z. B. Halogenid- oder Perchloratanionen geeignet, insbesondere jedoch komplexe Anionen des Strukturtyps $[M(Hal)_n]^{(m-n)-}$, wobei M ein Atom der dritten oder fünften Hauptgruppe des Periodensystems, insbesondere B, P, As, Sb, und Hal Halogen, insbesondere Chlor oder Fluor, bedeuten und m die Nummer der Hauptgruppe ist, zu der M gehört. Gegebenenfalls können auch eines oder mehrere der Halogenatome durch eine Hydroxidgruppe ersetzt sein. Ebenfalls geeignet sind die Anionen aromatischer oder aliphatischer Sulfonsäuren, insbesondere von halogenierten, speziell von perfluorierten, aliphatischen Sulfonsäuren. Ganz besonders bevorzugt als Anion X sind BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbF_6(OH)^-$ und $CF_3SO_3^-$.

Wie erwähnt, können die erfindungsgemässen Sulfoniumverbindungen unsubstituiert sein oder einen der oben genannten Substituenten aufweisen. Die Substituenten können hierbei an jeder geeigneten Position des Moleküls sitzen, insbesondere kann auch der Rest R einen oder mehrere der genannten Substituenten aufweisen.

Besonders bevorzugt sind Sulfoniumverbindungen der Formel 1, wenn R einen Rest der Formeln 3, 4 oder insbesondere der Formel 5 darstellt



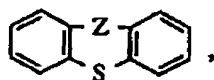
worin t entweder 1, 2 oder 3 ist. Bevorzugt trägt der Rest R in diesen Verbindungen keinen Substituenten. Ganz besonders bevorzugt sind schliesslich sind Verbindungen der Formel 6



worin X PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $SbF_6(OH)^-$, insbesondere aber SbF_6^- ist, R einen Rest der Formeln 3, 4 oder 5 in der vorgenannten Bedeutung darstellt, der unsubstituiert ist, R_1 sowie R_2 unabhängig voneinander Hydroxyl, Phenoxy oder C_1 - C_8 -Alkyloxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, bedeuten und y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind. Sind bei diesen Sulfoniumverbindungen Substituenten R_1 und/oder R_2 vorhanden, so sitzen diese ganz bevorzugt in para-Stellung zur Sulfoniumgruppe.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise können Diphenylsulfid oder eine Verbindung der Formel

10



worin Z die oben schon genannte Bedeutung hat, oder ein in gewünschter Weise substituiertes Derivat dieser Verbindungen in Gegenwart einer starken Säure, z. B. H_2SO_4 , HPF_6 , HBF_4 (-Etherat), $HClO_4$ oder CF_3SO_3H , mit mindestens einer äquimolaren Menge eines geeigneten Cycloalkens (d. h. des Cycloalkens, das dem gewünschten Rest R in der fertigen Sulfoniumverbindung formelmässig entspricht und das eine olefinische Doppelbindung enthält, die von dem Kohlenstoffatom ausgeht, das in der fertigen Verbindung mit dem Sulfoniumschwefel verbunden ist) und anschliessend, wenn erforderlich, mit einem Alkali- oder einem quartärnären Ammoniumsalz des gewünschten Anions X umgesetzt werden.

Weitere geeignete Verfahren zur Herstellung der Verbindungen sind z. B. in der eingangs zitierten EP-A-0 379 464 (US-A-5,013,814) beschrieben.

Diphenylsulfid und die Verbindungen der Formel

25

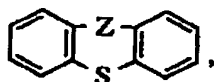


sowie deren Derivate stellen bekannte Verbindungen dar, die zum Teil im Handel erhältlich sind.

Diphenylsulfide werden z. B. in Houben-Weyl, Band 9, Seite 93 (1955), oder Band E 11, Seite 158 (1985) beschrieben.

Verbindungen der Formel

35



in denen Z für eine Einfachbindung steht (Dibenzothiophene) und deren Herstellungsverfahren sind z. B. in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2nd Ed. (Editor S. Coffey), Vol IV, Part A, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam London New York, (1973), S. 302 ff.; Verbindungen der genannten Formel, wo Z eine Methylenbrücke (Dibenzothiopyrane) oder eine $>C=O$ -Gruppe bedeutet, in Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, 2nd Ed. (Editor S. Coffey), Vol IV, Part E, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam London New York, (1977), S. 388 ff.; die Verbindungen dieser Formel, in denen Z einem Sauerstoffatom entspricht (Phenoxathine), in Heterocyclic Compounds, Multisulfur and Sulfur and Oxygen Five and Six Membered Heterocycles, Part Two, Interscience Publishers (a division of John Wiley & Sons), New York (1966), S. 864 ff., und schliesslich die entsprechenden Verbindungen mit Z als Schwefelatom (Thiantrene) ebenfalls in Heterocyclic Compounds, Multisulfur and Sulfur and Oxygen Five and Six Membered Heterocycles, Part Two, Interscience Publishers (a division of John Wiley & Sons), New York (1966), S. 1156 ff., beschrieben.

Da die erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln 1 und 2 insbesondere wertvolle Härtungsmittel und Härtungsinitiatoren für die thermische Härtung kationisch polymerisierbare Materialien darstellen, betrifft die Erfindung auch die Verwendung von diesen Verbindungen als Initiator für die thermische Härtung von kationisch polymerisierbarem Material sowie eine thermisch hartbare Zusammensetzung enthaltend (a) mindestens ein kationisch polymerisierbares Material und (b) mindestens eine der oben beschriebenen Sulfoniumverbindungen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen mindestens eine Sulfoniumverbindung der oben erwähnten Formel 1, ganz besonders bevorzugt der Formel 6.

Für die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen geeignete, kationisch polymerisierbare organische Materialien sind beispielsweise solche der folgenden Arten, wobei diese für sich allein oder als Gemische von mindestens zwei Komponenten eingesetzt werden können:

I. Ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die nach einem kationischen Mechanismus polymerisierbar sind. Dazu gehören

1. Mono- und Diolefine, z.B. Isobutylen, Butadien, Isopren, Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzole, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol und Acrolein.

2. Vinylether, z.B. Methylvinylether, Isobutylvinylether, Trimethylolpropantrivinylether, Ethylenglykoldivinylether, cyclische Vinylether, z.B. 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran (dimeres Acrolein) und der 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäureester des 2-Hydroxymethyl-3,4-dihydro-2H-pyrans.

3. Vinylester, z.B. Vinylacetat und Vinylstearat.

II. Kationisch polymerisierbare heterocyclische Verbindungen, z.B. Ethylenoxyd, Propylenoxyd, Epichlorhydrin, Glycidylether einwertiger Alkohole oder Phenole, z.B. n-Butylglycidylether, n-Octylglycidylether, Phenylglycidylether und Kresylglycidylether; Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Styroloxyd und Cyclohexenoxyd; Oxetane, wie 3,3-Dimethyloxetan und 3,3-Di-(chloromethyl)-oxetan; Tetrahydrofuran; Dioxolane, Trioxan und 1,3,6-Trioxacyclooctan; Lactone, wie β -Propiolacton, γ -Valerolacton und ϵ -Caprolacton; Thirane, wie Ethylensulfid und Propylensulfid; Epoxidharze; lineare und verzweigte Polymere mit Glycidylgruppen in den Seitenketten, z.B. Homo- und Copolymere von Polyacrylat- und Polymethacrylat-glycidylestern.

Besonders wichtige unter diesen obengenannten polymerisierbaren Verbindungen sind die Epoxidharze und insbesondere die Di- und Polyepoxide und Epoxidharzpräpolymere der zur Herstellung vernetzter Epoxidharze verwendeten Art. Die Di- und Polyepoxide können aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindungen sein. Beispiele für solche Verbindungen sind die Glycidylether und β -Methylglycidylether aliphatischer oder cycloaliphatischer Di- oder Polyole, zum Beispiel solche des Ethylenglykols, Propan-1,2-diols, Propan-1,3-diols, Butan-1,4-diols, Diethylenglykols, Polyethylenglykols, Polypropylenglykols, Glycerins, Trimethylolpropanols oder 1,4-Dimethylolcyclohexans oder des 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propanols, die Glycidylether von Di- und Polyphenolen, beispielsweise Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan, Novolake und 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Weitere Glycidylverbindungen mit technischer Bedeutung sind die Glycidylester von Carbonsäuren, insbesondere Di- und Polycarbonsäuren. Beispiele dafür sind die Glycidylester der Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelaensäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure oder Trimellitsäure, oder von dimerisierten Fettsäuren.

Beispiele für von Glycidylverbindungen verschiedene Polyepoxide sind die Diepoxide des Vinylcyclohexens und Dicyclopentadiens, 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxaspiro[5.5]undecan, der 3',4'-Epoxycyclohexylmethylester der 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure, Butadiendiepoxyd oder Isoprendiepoxyd, epoxidierte Linolsäurederivate oder epoxidiertes Polybutadien.

Bevorzugte Epoxidharze sind gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidylether zweiwertiger Phenole oder zweiwertiger aliphatischer Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden die gegebenenfalls vorverlängerten Diglycidylether des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propanols und Bis-(4-hydroxyphenyl)-methans.

Eine spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bilden daher diejenigen der oben genannten Zusammensetzungen, bei denen das kationisch polymerisierbare Material ein Epoxidharz ist.

Als kationisch polymerisierbare Verbindungen kommen ferner Phenoplaste in Betracht.

Bevorzugte Phenoplaste sind aus einem Phenol und einem Aldehyd hergestellte Resole. Zu geeigneten Phenolen gehören Phenol selbst, Resorcin, 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan, p-Chlorphenol, ein durch eine oder zwei Alkylgruppen mit je 1 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenol, wie o-, m- und p-Kresol, die Xylenole, p-tert.-Butylphenol und p-Nonylphenol sowie auch phenylsubstituierte Phenole, insbesondere p-Phenylphenol. Der mit dem Phenol kondensierte Aldehyd ist vorzugsweise Formaldehyd, doch kommen auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd und Furfural, in Frage. Gewünschtenfalls kann man ein Gemisch solcher härtbaren Phenol/Aldehydharze verwenden.

Die bevorzugten Resole sind Kondensationsprodukte des Phenols, p-Chlorphenols, Resorcins oder o-, m- oder p-Kresols mit Formaldehyd.

Die Menge der Sulfoniumverbindungen in den Zusammensetzungen beträgt im allgemeinen 0,05 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das kationisch polymerisierbare Material, bevorzugt 1 bis 15, insbesondere 1 bis 5 Gewichtsprozent.

Die Zusammensetzungen können gegebenenfalls auch ein Lösungs- oder Dispersionsmittel für den Hartungsinitiator enthalten. Bevorzugte Lösungsmittel sind die Diester aromatischer Dicarbonsäuren, insbesondere Dibutylphthalat.

Gegebenenfalls können in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen, insbesondere wenn als kationisch polymerisierbare Verbindung ein Epoxidharz enthalten ist, weitere thermische Härtungsmittel, wie zum Beispiel Polycarbonsäuren, Polycarbonsäureanhydride, z. B. Hexahydrophthalsäureanhydrid oder insbesondere Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, oder Polyphenole, enthalten sein. Der Anteil dieses weiteren Härtungsmittels ist kleiner als die für die vollständige Aushärtung des polymerisierbaren Materials der Zusammensetzung erforderliche stöchiometrische Menge.

Ausserdem können die hartbaren erfindungsgemässen Gemische noch weitere mit dem verwendeten kationisch polymerisierbaren Material copolymerisierbare Verbindungen, wie beispielsweise cyclische Ether oder cyclische Lactone, als Reaktionslösungsmittel enthalten. Solche Reaktionslösungsmittel sind beispielsweise Propylencarbonat, ϵ -Caprolacton, γ -Butyrolacton oder Tetrahydrofurfurylalkohol. Im Falle der Verwendung von copolymerisierbaren Verbindungen beträgt deren Anteil im allgemeinen zwischen 1 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Menge an kationisch polymerisierbarem Material, und die Menge des Härtungsinitiators im allgemeinen 0,05 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an kationisch polymerisierbarem Material und copolymerisierbarer Verbindung.

Die Zusammensetzungen können auch bekannte und üblicherweise in der Technik polymerisierbarer Materialien eingesetzte Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für solche Zusatzstoffe sind Coinitiatoren, z. B. sekundäre oder tertiäre Diöle, Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, wie Talkum, Kaolin, Glimmer, Gips, Titandioxid, Quarzmehl, Cellulose, Tonerde, gemahlener Dolomit, Wollastonit, Kieselerde mit grosser spezifischer Oberfläche (Aerosil®), gepulvertes Polyvinylchlorid, Polyolefine sowie Metallpulver, wie Kupfer-, Silber-, Aluminium- oder Eisenpulver, Verstärkungsmittel, Glasfasern und sonstige Fasern, Flammhemmstoffe, wie Antimontrioxid und Aluminiumtrioxidhydrat, das bevorzugt in einer Menge von 50 bis 70 Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung, angewandt wird, und Antistatika, Verlaufmittel, Antioxydantien und Lichtschutzmittel.

Einen besonders vorteilhaften Zusatz bilden die oben schon Polymerisationsinhibitoren. Durch die Verwendung eines Polymerisationsinhibitors in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen können nämlich (insbesondere feuchtigkeitsbedingte) Zersetzungsprodukte des Initiators in einer Weise umgesetzt werden, dass sie die Verarbeitung und den Hartungsverlauf der Zusammensetzungen nicht mehr negativ beeinflussen. Weiterhin kann auf diese Weise die thermische Stabilität der Zusammensetzungen zeitlich begrenzt erhöht werden.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemässen thermisch hartbaren Zusammensetzungen enthält daher als eine weitere Komponente (c) einen Polymerisationsinhibitor in so geringer Menge, dass ein zur Härtung ausreichender Überschuss an Sulfoniumverbindungen (gegenüber der Menge Inhibitor) in der Zusammensetzung vorhanden ist.

Als Polymerisationsinhibitoren sind im allgemeinen Verbindungen geeignet, die stärker nukleophil sind als das verwendete kationisch polymerisierbare Material und mit den Protonen in der Zusammensetzung oder mit den Kationen der wachsenden Polymerkette rascher reagieren als die Monomeren des verwendeten polymerisierbaren Materials, so dass Protonen und Kationen keine Polymerisation dieses Materials mehr initiieren können.

Als Polymerisationsinhibitoren kann man insbesondere Basen verwenden, die die starken Brønstedtsäuren, die von den Initiatorverbindungen bei der thermischen Härtung, aber auch während der Lagerung durch Zersetzung aufgrund von Feuchtigkeit oder Verunreinigungen, z. B. im Lösungs- oder Dispersionsmittel der Initiatorkomponente, gebildet werden, im Sinne einer Säure/Base-Reaktion neutralisieren. Da es sich bei den genannten Brønstedtsäuren allgemein um sehr starke Säuren, wie HSbF_6 oder HPF_6 , handelt, sind hierbei auch viele Verbindungen als Base einsetzbar, die in Wasser an sich eine saure Reaktion zeigen, wie beispielsweise Tetrabutylammoniumhydrogensulfat. Bevorzugt sind Basen, deren Stärke einem pKa-Wert von etwa 2 bis etwa 12 (bei 25 °C in Wasser) entspricht. Beispiele für derartige Basen können leicht den üblichen Tabellenwerken der Chemie entnommen werden, beispielsweise Lange's Handbook of Chemistry (Editor John A. Dean), 13th Ed. (1985), McGraw-Hill Book Company, New York, Section 5, Tables 5-6 and 5-7. Die erfindungsgemäss eingesetzten Basen können fest sein, wie basische Füllstoffe, z. B. ungewaschenes Aluminiumoxydtrihydrat. Die Basen können aber auch flüchtig sein, wie beispielsweise viele Amine.

Amine sind eine erfindungsgemäss besonders bevorzugte Gruppe von Polymerisationsinhibitoren. Bevorzugt sollen diese Amine einen pKa-Wert von 2 bis 9 (25 °C in Wasser) zeigen. In Frage kommen sowohl primäre, sekundäre wie auch tertiäre Amine. Ausserdem sollen hier unter dem Begriff "Amin" auch Heterocyclus verstanden werden, in denen der Aminstickstoff ein Glied des Heterocyclus ist, z. B. Pyrazole, Imidazole, Pyrrolidine, Pyrrolone, Imidazolidine, Imidazoline, Pyrazolidin, Pyrazoline, Piperidine, Piperazine, Indoline, Morpholine, Chinucidin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Besonders bevorzugt sind sekundäre und insbesondere tertiäre Amine, hiervon wiederum Tribenzylamin,

1-Methylimidazol, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Für die Erfindung besonders gut geeignet sind Amine, ausgewählt aus der Gruppe:

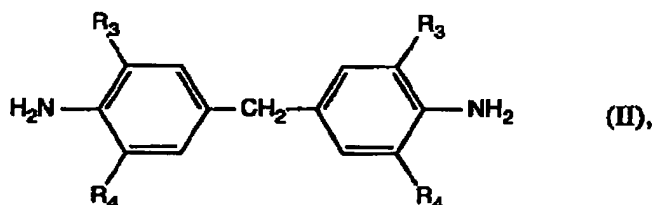
- (c₁) aromatische Amine mit einer bis vier NH₂-Gruppen mit mindestens einem Substituenten in ortho-Stellung zu jeder Aminogruppe, wobei der Substituent C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl oder Halogen bedeutet, mit der Massgabe, dass das Amin nicht in beiden ortho-Stellungen zu einer Aminogruppe durch Halogen substituiert ist, und
- (c₂) aromatische Amine mit einer bis 4 NH₂-Gruppen mit einem ortho- oder para-Substituenten zu jeder vorhandenen Aminogruppe, wobei der Substituent -COOH, -COOR, -COR, -SO₂R oder -SOR bedeutet und R für C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Aminoaryl oder -R'-OOC-C₆H₄-NH₂ mit R' gleich Alkylen steht.

Derartige Verbindungen mit 2, 3 oder 4 NH₂-Gruppen können z.B. durch Kondensation eines entsprechend substituierten Anilins mit Aldehyden oder Ketonen, z.B. mit Formaldehyd [Untergruppe (c₁)] oder durch Umsetzung einer Aminosäure mit Verbindungen, die 2-4 zur Esterkondensation befähigte OH-Gruppen besitzen, [Untergruppe (c₂)] hergestellt werden.

Die aromatischen Amine der Untergruppen (c₁) und (c₂) können einkernig oder zweikernig sein. Die zweikernigen Verbindungen können sowohl kondensierte als auch unkondensierte Ringe enthalten.

Die Alkylsubstituenten bzw. die Alkylgruppen der Alkoxysubstituenten der Amine der Untergruppe (c₁) können geradkettig oder verzweigt sein. Beispiele geeigneter Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n- und Isopropyl Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Decyl, Beispiele geeigneter Alkoxygruppen sind die den genannten Alkylgruppen entsprechenden Alkoxyreste. Beispiele geeigneter Cycloalkylgruppen sind Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Arylgruppen sind Phenyl oder Naphthyl. Geeignete Halogensubstituenten sind Iod, Brom und insbesondere Chlor.

Bevorzugte Amine der Untergruppe (c₁) haben eine oder zwei NH₂-Gruppen und einen pK_a-Wert von 3-4,5 und weisen mindestens einen Alkylsubstituenten in ortho-Stellung zu jeder Aminogruppe auf. Besonders bevorzugte Amine der Untergruppe (c₁) sind 2,6-Dialkylaniline oder Verbindungen der Formel (II)



worin R₃ Chlor oder C₁-C₃-Alkyl und R₄ Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl bedeuten, insbesondere 2,6-Diisopropylanilin oder Verbindungen der Formel (II), worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₃-Alkyl, vorzugsweise Ethyl oder Isopropyl, bedeuten.

Beispiele besonders geeigneter Amine der Gruppe (c₁) sind 2,6-Diisopropylanilin, 3-Amino-2,4-diethyl-6-methylanilin, Bis(4-amino-3,5-diethylphenyl)methan, Bis(4-amino-3-methyl-5-isopropylphenyl)methan, Bis(4-amino-3,5-diisopropylphenyl)methan, Bis(4-amino-3-ethyl-5-methylphenyl)methan, Bis(4-amino-3,5-diethylphenyl)methan, Bis(4-amino-3-methylphenyl)methan und Bis(4-amino-3-chlorphenyl)methan.

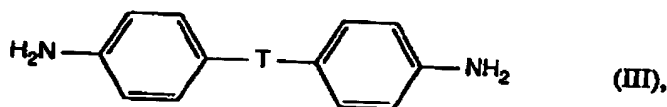
Bei den ortho- oder para-Substituenten relativ zur Aminogruppe der Untergruppe (c₂) handelt es sich um elektronenziehende Gruppen.

Falls der Rest R gemäß Definition der Amine (c₂) C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₆-Cycloalkyl oder C₆-C₁₀-Aryl bedeutet, gilt für diesen Rest das weiter oben für die entsprechenden Substituenten der Amine der Untergruppe (c₁) ausgeführte.

Wenn R Aminoaryl bedeutet, handelt es sich bevorzugt um ein Aminoaryl mit 6 bis 10 Ringkohlenstoffatomen, z.B. um Aminonaphthyl oder Aminophenyl, wie 1-Amino-4-naphthyl, 2-Amino-6-naphthyl, 2-Amino-7-naphthyl, oder 2-, 3- und insbesondere 4-Aminophenyl.

Falls R für eine Gruppe -R'-OOC-C₆H₄-NH₂ steht, bedeutet R' vorzugsweise C₂-C₁₀-Alkyl und die Aminogruppe ist vorzugsweise in para-Stellung am Phenylring.

Bevorzugte Amine aus der Untergruppe (c₂) sind Verbindungen mit einer oder zwei NH₂-Gruppen und einem pK_a-Wert von 2-3,5. Beispiele bevorzugter Verbindungen sind Anthranilsäure oder Verbindungen der Formel (III)



5

worin T für CO, SO und insbesondere für SO₂ oder -COO(CH₂)_mOOC- mit m = 2-6, vorzugsweise m = 2, steht. Geeignet sind zum Beispiel 4-Aminobenzoesäure, Anthranilsäure, Bis(4-aminophenyl)sulfon, Bis(4-aminophenyl)sulfoxid, Bis(4-aminophenyl)keton oder 1,3-Propandiolbis(4-aminobenzoat).

10 Amine können als solche in der härtbaren Zusammensetzung enthalten sein oder können auch mit einem Epoxidharz vorreagiert werden. Diese Vorreaktion erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 100-200°C. Die vorgenannte Variante der Erfindung kann z. B. zweckmässig sein, wenn als kationisch polymerisierbares Material ein Epoxidharz eingesetzt wird. Ausführungsformen der Erfindung sind aber bevorzugt, bei der Amine ohne Vorreaktion mit einem Epoxidharz eingesetzt werden.

15 Der Polymerisationsinhibitor c) darf erfindungsgemäss nur in einer Menge eingesetzt werden, die so gering ist, dass ein Überschuss an Initiator in der Zusammensetzung enthalten ist, der ausreichend für die Härtung der Masse ist. Der Überschuss an Initiator sollte bevorzugt zumindest bei 0,05 - 5 Gew.-%, bezogen auf das kationisch polymerisierbare Material liegen, kann aber auch höher sein. Werden übliche Mengen Initiator verwendet, wird man den Inhibitor in einer Menge einsetzen, die erheblich unter der Menge liegt, die den freien Kationen oder Säureprotonen äquivalent ist, die der Initiator bilden kann. So kann der Polymerisationsinhibitor 20 z. B. in einer Menge von 0,01 bis 0,5 Äquivalenten, bezogen auf die Gesamtmenge Initiator in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen, verwendet werden und wird besonders zweckmässig in einer Menge von 0,01 bis 0,15 Äquivalenten eingesetzt.

Die Polymerisationsinhibitoren können jederzeit vor dem Zusammenbringen des Initiators mit dem polymerisierbaren Material, auch unmittelbar davor, zugesetzt werden. Sie reagieren praktisch sofort mit den hierbei in die Zusammensetzung eingebrachten oder auch danach gebildeten Zersetzungsprodukten des Initiators ab, so dass die Zersetzungsprodukte keine Wirkung als nicht latenter Härter für das polymerisierbare Material haben.

Manche Polymerisationsinhibitoren bewirken zusätzlich eine Erhöhung der Temperatur, die für den Start der Härtung erforderlich ist. Dies ist gleichbedeutend mit einer Steigerung der thermischen Stabilität der Zusammensetzung. Beispiele für solche Inhibitoren sind Tribenzylamin, Bis(4-amino-3-ethyl-5-methylphenyl)methan 1,8-Diazabicyclo [5.4.0]undec-7-en oder 1,5-Diazabicyclo [4.3.0]non-5-en, die den Effekt insbesondere bei Verwendung von Sulfoniuminitiatoren zeigen. Mit Hilfe von DSC-Messungen können derartige Stoffe leicht aufgrund der Verschiebung des Beginns des Härungspeaks zu höheren Temperaturen aufgefunden werden, den diese Zusammensetzungen im Vergleich zu gleichartigen Zusammensetzungen ohne den Inhibitor zeigen. Die genannten Zusammensetzungen können bei höherer Temperatur als entsprechende Inhibitorfreie Zusammensetzungen verarbeitet werden und bei einer gegebenen Temperatur wesentlich länger gehandhabt werden als die letzteren. Setzt man einer bestimmten Zusammensetzung Inhibitoren des genannten Typs in steigendem Ausmass zu, so kann man im allgemeinen eine immer stärkere Erhöhung der zum Start der Härtung erforderlichen Temperatur erreichen. So wird es möglich, die thermische Stabilität der Zusammensetzungen in weitem Rahmen zu steuern. Da der Inhibitor aber nur zu einem Anteil in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten ist, der einem Bruchteil des insgesamt vorhandenen Initiators äquivalent ist, und praktisch vollständig abreagiert, bevor eine Reaktion des polymerisierbaren Materials eintritt, wird die eigentliche Härtung der Zusammensetzung, die schliesslich vom überschüssigen Initiator hervorgerufen wird, durch den Zusatz des Inhibitors nicht mehr beeinflusst. Im DSC-Diagramm zeigt sich dies daran, dass das Exothermiemaximum der Härungsreaktion nicht oder nicht wesentlich verschoben ist.

Beispiele für Polymerisationsinhibitoren, die den zuvor geschilderten Effekt nicht oder nur in minimalem Ausmass zeigen, sind 1-Methylimidazol, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und 3-Amino-2,4-diethyl-6-methylanilin.

50 Die zeitweilige Steigerung der thermischen Stabilität durch die erfindungsgemässe Verwendung von Polymerisationsinhibitoren kann selbstverständlich auch dann vorteilhaft sein, wenn die in Rede stehenden Zusammensetzungen frisch hergestellt werden und ihre Lagerung nicht geplant oder auch unproblematischer ist, wie im Falle fester Zusammensetzungen. So kann die vorliegende Erfindung z. B. vorteilhaft bei der Herstellung von Faserverbundstoffen angewendet werden. Hierbei ermöglichen nämlich erfindungsgemässe Zusammensetzungen gefahrlos eine zeitlich begrenzte höhere Erhitzung der Matrixharze während der Applikation, was geringere Viskositäten und damit eine bessere Durchdringung des Fasermaterials mit der Matrix bewirkt oder z. B. die Verwendung von weniger oder gar keinem Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel in der Zusammensetzung erlaubt. Ebenso können höher erhitzte und somit weniger viskose Glessharze das Füllen von Guss-

formen, die komplizierte und feine Strukturen aufweisen, erheblich erleichtern. Genauso lässt sich die thermische Homogenisierung fester Einkomponentensysteme, beispielsweise von Pulverlackgemischen oder heisshartenden festen Klebstoffmassen, mit thermisch stabileren Zusammensetzungen besser und sicherer bewerkstelligen, wie schon in der Einleitung dargelegt wurde.

Bei Anwendung der vorliegenden Erfindung auf Zweikomponentenzusammensetzungen, d. h. bei getrennter Herstellung und Lagerung der Komponente, die den Initiator enthält, und der Komponente, die das kationisch polymerisierbare organische Material enthält, wird der Polymerisationsinhibitor zweckmässig der Komponente mit dem polymerisierbaren Material zugesetzt. Die Menge an Polymerisationsinhibitor in dieser Teilkomponente kann variieren, wird aber im allgemeinen zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, bezogen auf den Harz, liegen. Zur Härtung muss Initiator in einer solchen Menge zu dieser Teilkomponente gegeben werden, dass ein Überschuss von Initiator gegenüber der Menge an Inhibitor in der fertigen Zusammensetzung enthalten ist, der ausreichend für die Härtung der Masse ist.

Bei der Herstellung dieser Zusammensetzungen können daher z. B. A) die Sulfoniumverbindungen mit einem für sie geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittel homogen vermischt werden, B) ein Polymerisationsinhibitor als Komponente c) mit dem kationisch polymerisierbaren organischen Material homogen vermischt werden, die in den Schritten A) und/oder B) erhaltenen Teilmischungen gegebenenfalls zwischengelagert werden, und D) die beiden Teilmischungen miteinander vermischt werden.

Zusätzlich können einer lösungsmittelhaltigen Initiatorkomponente gegebenenfalls noch Molekularsiebmateriale, speziell Zeolithe, zugesetzt werden, da sie die Desaktivierung des Initiators durch Zersetzung verlangsamen können, indem sie u. a. das Restwasser in dieser Komponente absorbieren. Die Lagerfähigkeit des Harters kann auf diese Weise zusätzlich erhöht werden. Das Zeolithmaterial weist bevorzugt eine Korngrösse von etwa 3 bis 5 µm und eine Porengrösse von 0,3 bis 0,7 nm auf und kann z. B. in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Härtungsinitiator, verwendet werden.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen lassen sich prinzipiell in beliebiger Form erhalten, z. B. als homogene flüssige Gemische oder in homogener oder inhomogener glasiger Form. Homogene glasige Produkte können in an sich bekannter Weise zum Beispiel durch Verflüssigung fester kationisch polymerisierbarer organischer Materialien, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter Lösungsmittel, Erhitzen auf Temperaturen über ihren Glasumwandlungspunkt, Zugabe von Initiator und gegebenenfalls Inhibitor sowie Abkühlung der entstandenen Gemische erhalten werden.

Die erfindungsgemässen Gemische können bei niedrigen Temperaturen rasch ausgehärtet werden. Das Exothermiemaximum der Härtungsreaktion der Zusammensetzungen liegt im allgemeinen unter 120°C, vielfach im Bereich von 50 bis 100 °C. Das Exothermiemaximum kann in üblicher Weise z. B. mit Hilfe eines Differential-Scanning-Kalorimeters bestimmt werden. Man kann an den erfindungsgemässen Gemischen auch erst eine Vorhärtung bei tieferen Temperaturen bis zum Gelieren der hartbaren Zusammensetzung durchführen, an die sich dann eine Aushärtung bei höheren Temperaturen anschliesst.

Die Aushärtung erfolgt in der Regel unter gleichzeitiger Formgebung zu Formkörpern, Imprägnierungen, Beschichtungen oder Verklebungen.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen lassen sich ganz allgemein zur Herstellung von gehärteten Produkten einsetzen, und können in der dem jeweils speziellen Anwendungsgebiet angepassten Formulierung, beispielsweise als Beschichtungsmassen, Lacke, auch Pulverlacke, Pressmassen, Tauchharze, Glessharze, Imprägnierharze, Laminierharze, 1- oder 2-Komponenten-Klebstoffe oder Matrixharze, insbesondere zur Umhüllung oder Impregnung von Gegenständen, eingesetzt werden.

Die Verwendung erfindungsgemässer Zusammensetzungen, auch in Form einer Niederdruckmasse, zur Imprägnierung und/oder Umhüllung von Gegenständen, insbesondere von elektrischen Hoch- oder Niederspannungsbauteilen oder von elektronischen Bauteilen, ist besonders bevorzugt, ebenso die Verwendung als flüssige oder feste Beschichtungsmittel, z. B. als Lack- bzw. Pulverlackmischungen, die Verwendung zur Herstellung von Epoxidniederdruckpressmassen (Low Pressure Molding Compounds), die Verwendung der Zusammensetzungen als Teil von Composite-Systemen für Leiterplatten oder als Matrix für Faserverbundstoffe und schliesslich die Verwendung der beschriebenen Zusammensetzungen als heisshartende Klebstoffe.

Die aus den erfindungsgemässen Gemischen durch thermische Härtung erhaltenen allgemein guten Allroundeigenschaften auf, zeichnen sich durch eine hohe Glasübergangstemperatur sowie Temperaturbeständigkeit aus und stellen feste, unlösliche und unschmelzbare, dreidimensional vernetzte Produkte dar.

Beispiel 1: Herstellung von Cyclohexyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonat

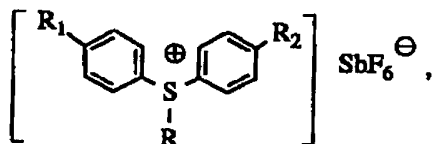
1 Mol Diphenylsulfid wird in einem Überschuss von Cyclohexen gelöst und mit 1 Mol HBF₄ (54%-iges Etherat) versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 15 Minuten bildet sich eine zweite Phase aus.

Das Produkt wird durch Zugabe von Ether isoliert und in Aceton gelöst. Danach wird die Lösung mit Natriumhexafluoroantimonat versetzt und das resultierende Cyclohexyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonat durch Zugabe von Wasser gefällt. Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 129°C und zeigt folgende analytische Daten:

| | gefunden | berechnet |
|------------------------------------|----------|---------------|
| C: | 42,8% | 42,8% |
| H: | 4,24% | 4,19% |
| S: | 6,55% | 8,35% |
| NMR (gelöst in CDCl ₃) | | |
| | 4H | 8,0ppm(d) |
| | 6H | 7,7ppm(d) |
| | 1H | 4,6ppm(m) |
| | 10H | 1,1-1,8ppm(m) |



Beispiel 2:

Zu 9 Gewichtsteilen eines Epoxidharzes basierend auf einem Gemisch aus Bisphenol-A und Bisphenol-F mit einer Viskosität von 6500 - 8000 mPa·s (bei 25 °C nach DIN 53015) und einem Epoxidäquivalent von 172 - 182 g/Eq (ARALDIT® PY 302-2) wird ein Gewichtsteil einer Lösung zugegeben, die 10 Gewichtsprozent einer Sulfoniumverbindung der folgenden Formel in Dibutylphthalat enthält



wobei die Reste R, R₁ und R₂ die in Tabelle 1 jeweils angegebene Bedeutung haben. Dem DSC-Diagramm können die in der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen für den Beginn der (exothermen) Hartungsreaktion, für das Exothermie-Maximum, für die Gesamtenergie sowie für die Restenergie oberhalb 130 °C entnommen werden.

Tabelle 1

| Sulfoniumverbindung | | | Beginn der Härtung | Exothermie Maximum | Gesamt- energie | Rest- energie |
|---|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|------------------|
| R | R ₁ | R ₂ | | | | |
| Cyclopentyl | H | H | 65 °C | 95 °C | 537 J/g | 24 J/g |
| Cyclohexyl | H | H | 75 °C | 98,8 °C | 512,3 J/g | 21,4 J/g |
|  | OCH ₃ | OCH ₃ | 65 °C | 95,2 °C | 507,2 J/g | 54,8 J/g |
|  | H | H | 50 °C | 81,7 °C | 502,3 J/g | 24,1 J/g |

Beispiel 3: Es wird eine Harzkomponente folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 37,36 Gew.-% ARALDIT® PY 302₂ (Epoxidharz, basierend auf einem Gemisch aus Bisphenol-A und Bisphenol-F mit einer Viskosität von 6500 - 8000 mPa·s (bei 25 °C nach DIN 53015) und einem Epoxidäquivalent von 172 - 182 g/eq)
- 0,01 Gew.-% 1-Methylimidazol (Polymerisationsinhibitor)
- 0,31 Gew.-% SILAN® 187 A (Glycidoxypolytrimethoxysilan)
- 0,05 Gew.-% eines üblichen siliconfreien Entlüfters
- 0,10 Gew.-% BENTONE® SD2 (organisch modifizierter Montmorillonit)
- 62,17 Gew.-% APYRAL® 2E (Aluminiumoxidtrihydrat)

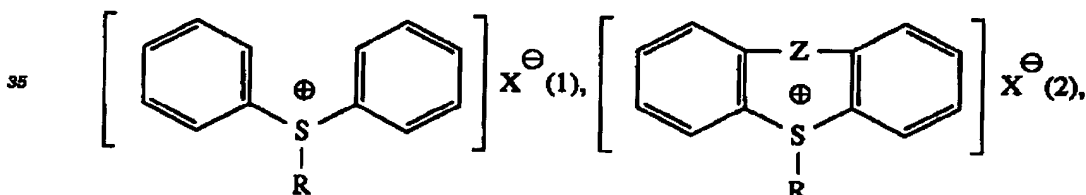
Sulfoniumverbindungen der gleichen allgemeinen Formel, wie sie unter Beispiel 2 angeführt ist, mit den in Tabelle 2 jeweils angegebenen Resten R, R₁ und R₂ werden in Dibutylphthalat gelöst (Konzentration 15,66 %). Jeweils 3,78 Gewichtsteile dieser Lösung werden mit 100 Teilen der oben angeführten Harzkomponente gemischt. Dem DSC-Diagramm können die in Tabelle 2 angegebenen Werte entnommen werden.

Tabelle 2

| Sulfoniumverbindung | | | Beginn der Här- tung | Exothermie Ma- ximum | Gesamt-energie | Rest-energie |
|---------------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------|
| R | R ₁ | R ₂ | | | | |
| Cyclopentyl | H | H | 87,4°C | 105,3°C | 198,4 J/g | 13,4 J/g |
| Cyclohexyl | H | H | 95°C | 115,5°C | 193,0 J/g | 8,5 J/g |

Patentansprüche

1. Sulfoniumverbindung der Formel 1 oder 2



worin

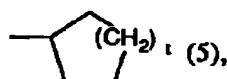
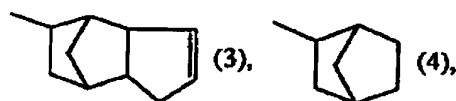
R einen einkernigen Cycloalkylrest mit 3 bis 8 Ringkohlenstoffatomen oder einen einkernigen Cycloalkylrest mit 3 bis 8 Ringkohlenstoffatomen, an den mindestens ein weiterer Kohlenstoffatom enthaltender Ring anneliert ist,

X ein nicht-nukleophiles Anion und

Z eine Einfachbindung, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, eine Gruppe der Formel $>\text{S}^+-\text{RX}^-$, worin R und X ebenfalls die oben genannte Bedeutung haben, $>\text{C}=\text{O}$ oder eine Methylenbrücke bedeuten,

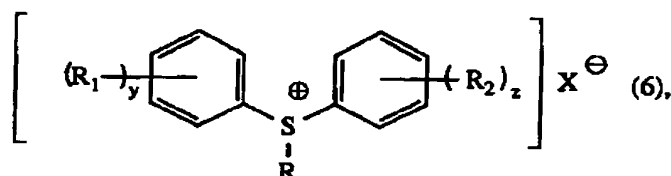
wobei die Verbindungen entweder unsubstituiert ist oder einen oder mehrere Substituenten aufweist, die aus der Gruppe bestehend aus Halogen, Nitro, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl, Hydroxyl, C₁-C₈-Alkoxy, Phenoxy, Benzyloxy, Alkoxy-carbonyl mit 1-4 C-Atomen im Alkoxyrest oder Acyl mit 1-12 C-Atomen ausgewählt sind.

2. Sulfoniumverbindungen der Formel 1 nach Anspruch 1, die die Formel 1 aufweisen und wobei R einen Rest der Formel 3, 4 oder 5 darstellt



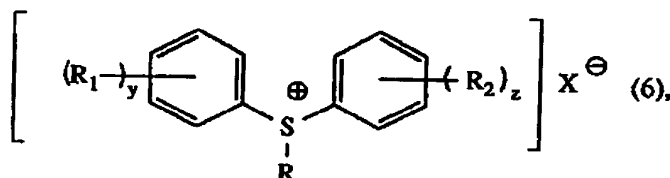
worin t entweder 1, 2 oder 3 ist.

3. Sulfoniumverbindungen nach Anspruch 2, die die Formel 6 aufweisen



worin X PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- oder $\text{SbF}_6(\text{OH})^-$, insbesondere aber SbF_6^- ist, R einen Rest der Formel 3, 4 oder 5 gemäss Anspruch 2 darstellt, der unsubstituiert ist, R_1 sowie R_2 unabhängig voneinander Hydroxyl, Phenoxy oder C_1 - C_8 -Alkyloxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, bedeuten und y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind.

4. Verwendung von Sulfoniumverbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 als Initiator für die thermische Härtung von kationisch polymerisierbarem Material.
5. Thermisch hartbare Zusammensetzung enthaltend (a) mindestens ein kationisch polymerisierbares Material und (b) mindestens eine Sulfoniumverbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3.
6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, bei der das kationisch polymerisierbare Material ein Epoxidharz ist.
7. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 5 oder 6, die eine Sulfoniumverbindung der Formel 6 enthält



worin X PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- oder $\text{SbF}_6(\text{OH})^-$, insbesondere aber SbF_6^- ist, R einen Rest der Formel 3, 4 oder 5 gemäss Anspruch 2 darstellt, der unsubstituiert ist, R_1 sowie R_2 unabhängig voneinander Hydroxyl, Phenoxy oder C_1 - C_8 -Alkyloxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, bedeuten und y und z unabhängig voneinander entweder 0 oder 1 sind.

8. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 5 bis 7, die als eine weitere Komponente (c) einen Polymerisationsinhibitor in so geringer Menge enthält, dass ein zur Härtung ausreichender Überschuss an Sulfoniumverbindungen in der Zusammensetzung vorhanden ist.
9. Verfahren zum Härten von kationisch polymerisierbarem Material, bei dem eine Zusammensetzung enthaltend (a) mindestens das kationisch polymerisierbare Material und (b) mindestens eine

Sulfoniumverbindung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3 hergestellt und solange erwärmt wird, bis die Hartung im wesentlichen abgeschlossen ist.

10. Gehärtetes Material erhältlich nach einem Verfahren gemäss Anspruch 9.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0499
Seite 1

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|--|--|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5) |
| X | US-A-4 251 521 (F.G. KATHAWALA) * Spalte 1; Beispiele 2-4,6,6A,9,10 * | 1 | C07C381/12 C07D333/76 C07D327/08 C07D339/08 C08G59/02 C08K5/36 |
| X | JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 53, Nr. 23, 11. November 1988, Washington, DC, US, Seiten 5571 - 5573 R.D. MILLER, ET AL.: 'Deoxygenation of sulphoxides promoted by electrophilic silicon agents: preparation of aryl-substituted sulphonium salts' * Tabelle I, Nr. 12,13 * | 1 | |
| X | JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 49, Nr. 10, 18. Mai 1984, Washington, DC, US, Seiten 1824 - 1825 B.J. MCBRIDE, ET AL.: 'Arylation of dialkyl sulphides and of aryl sulphides to provide sulphonium salts' * Tabelle I, Nr. V * | 1 | |
| X | JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 95, Nr. 16, 1973, Washington, DC, US, Seiten 5298 - 5307 B.M. TROST, ET AL.: 'Preparation of cyclopropyldiphenylsulphonium and 2-methylcyclopropyldiphenylsulphonium fluoroborate and their ylides. Stereochemistry of sulphur ylides' * Verbindung 2; Tabelle III * | 1 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | RECHERCHIERTE SACHGEGENSTÄNDE (Int. CL.5) |
| Recherchenamt DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 06 OKTOBER 1993 | Prüfer RUSSELL F. ENGLISH |
| KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung als als betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung F : Zwischenbericht T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : dieses Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument | | | |

EPF FORM 128 (12/82) (publ.)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0499
Seite 2

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|--|---|
| Kategorie | Kenntzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5) |
| X | JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 95, Nr. 16, 1973, Washington, DC, US, Seiten 5311 - 5321 B.M. TROST, ET AL.: 'New synthetic reactions. IX. Facile synthesis of oxaspiropentanes, versatile synthetic intermediates' * Verbindung 5 * | 1 | |
| X | JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 95, Nr. 16, 1973, Washington, DC, US, Seiten 5321 - 5334 B.M. TROST, ET AL.: 'New synthetic reactions. X. Versatile cyclobutanone (spiroannulation) and gamma-butyrolactone (lactone annelation) synthesis' * Verbindung 4 * | 1 | |
| X | JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 100, Nr. 17, 1978, Washington, DC, US, Seiten 5512 - 5525 B.M. TROST, ET AL.: 'Oxasecoalkylation via cyclobutanone intermediates' * Seite 5520, linke Spalte, Zeilen 43-44; Seite 5520, rechte Spalte, Zeile 72 * | 1 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5) |
| A | PHOSPHORUS, Bd. 1, Nr. 2, 1971, Seiten 93 - 95 P. SCHIPPER, ET AL.: 'Preparation and NMR of norbornadienes substituted at the 7-position with elements of Group Va' * Verbindungen A,B * | 1 | |
| -/-- | | | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 06 OKTOBER 1993 | Prüfer RUSSELL F. ENGLISH |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| <p>X : von besonderer Bedeutung als Patent betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p> | | | |

EPO FORM 150 (11.93) 2000



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 81 0499
Seite 3

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|---|---|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der wesentlichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5) |
| A | CHEMISCHE BERICHTE, Bd. 118, Nr. 12, 1988, Weinheim, DE, Seiten 4830 - 4841 W. MORICK, ET AL.: 'Zur Reaktionen von Fulvenen mit aktivierten Sulfoxide' * Verbindungen 10b-d, 10i-k * | 1 | |
| D, A | EP-A-0 379 464 (CIBA-GEIGY) * Seite 2 * | 1-10 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 5) |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt: | | | |
| Recherchenamt DEN HAAG | | Abgeschlossen der Recherche 06 OKTOBER 1993 | |
| | | Prüfer RUSSELL F. ENGLISH | |
| KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE | | | |
| <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zusammenfassung</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentelement, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überstimmendes Dokument</p> | | | |

EP 0 580 552 A1 (1993)